

Prior Art 8

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-71099

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)IntCl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
D 21 H 17/37		7199-3B	D 21 H 3/ 38	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数5(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-227011	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成3年(1991)9月6日	(72)発明者	名越 英二 和歌山県和歌山市西浜1450
		(72)発明者	森脇 久和 和歌山県海南市重根612
		(72)発明者	近藤 純二 和歌山県和歌山市次郎丸134-13
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 紙力増強剤

(57)【要約】

【目的】 本発明は、特定の水溶性重合体を用いることにより、パルプに対する吸着性を高め、優れた紙力向上効果を有し、さらには板紙などの耐折強度の向上効果を有する有用な紙力増強剤を提供する。

【構成】 炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A) 0.01～15モル%、及び共重合可能な親水性単量体(B) 85～99.99モル%を構成単量体成分とする水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする紙力増強剤。

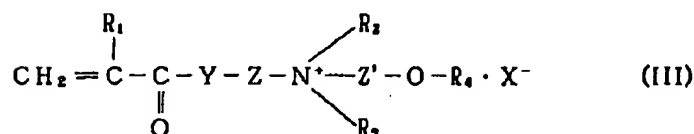
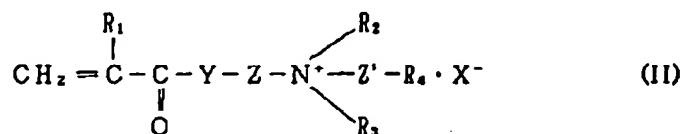
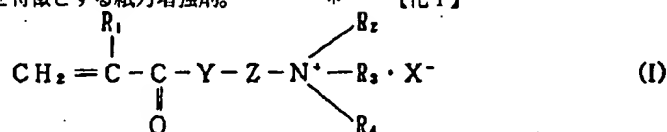
【効果】 本発明の紙力増強剤を用いることにより、パルプに対する吸着性を高めることができ、又優れた紙力向上効果が得られ、更に板紙などの耐折強度を高めることが可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A) 0.01～15モル%、及び共重合可能な親水性単量体(B) 85～99.99モル%を構成単量体成分とする水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする紙力増強剤。

\*【請求項2】 炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A)が、下記の一般式(I)、(II)及び(III)で表わされる化合物群から選ばれた化合物である請求項1記載の紙力増強剤。

## 【化1】



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表わし、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は炭素数1～3の低級アルキル基を表わし、R<sub>4</sub>は炭素数4～28の炭化水素基を表わし、Yは酸素原子又は-NH-を表わし、Z及びZ'は炭素数2～4のヒドロキシアルキレン基を表わし、Xはハロゲン原子又は酸残基を表わす。)

【請求項3】 親水性単量体(B)がアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートよりなる群から選ばれた1種又は2種以上の非イオン性単量体である請求項1記載の紙力増強剤。

【請求項4】 親水性単量体(B)中20モル%以下が共重合可能なカチオン性単量体である請求項1～3の何れか1項記載の紙力増強剤。

【請求項5】 水溶性共重合体が、15重量%濃度の水溶液が25℃に於て100～100,000センチポイズのブルックフィールド粘度を有するものである請求項1～4の何れか1項記載の紙力増強剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な紙力増強剤に関す

る。更に詳しくは、特定の水溶性重合体を用いることにより、パルプに対する吸着性を高め、優れた紙力向上効果を有し、さらには板紙などの耐折強度の向上効果を有する有用な紙力増強剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、森林資源不足が地球的な問題となり、古紙のリサイクルが増加する傾向が高まっている。しかしながら古紙パルプは繊維が傷んでいるため、紙力の低下を招く。従って紙製品の強度低下を防ぐためには、種々の紙力増強剤が使用されている。なかでも、乾燥紙力を増加させるものとして、ポリアクリルアミド系のポリマーが広く使用されている。しかしながら、古紙の配合比率の増加に伴い紙力増強剤の効果の低下、添加量アップによる抄紙工程内の汚れ発生等の問題がある。一方、エネルギーの節約、工場排水の浄化のために白水を循環して使用するクローズ化が進んでいる。その結果、白水中には各種イオン、パルプ微細繊維、各種填料が含まれており、紙力増強剤のパルプ繊維への吸着に厳しい条件となっている。近年、これらの厳しい条件でもベンジル基等の疎水基を導入することにより、パルプ疎水部への定着性向上を図ることが提案されている(特開昭63-92800号公報等)。しかしながら、その紙力性能には不十分な点が多い。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の解決課題は、紙及び板紙の抄紙に於て古紙の配合比率の多いものでも、紙力増強効果が低下することなく、板紙などの耐折強度が優れ、さらには白水循環系に於ても吸着性が低下しない紙力増強剤を提供することにある。

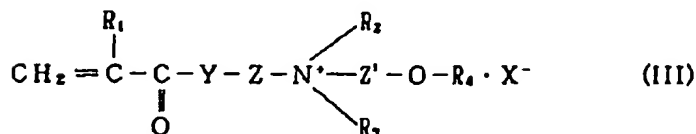
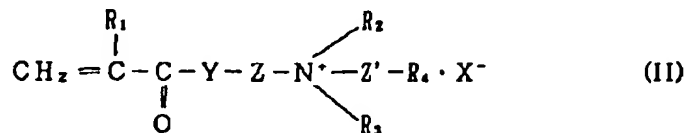
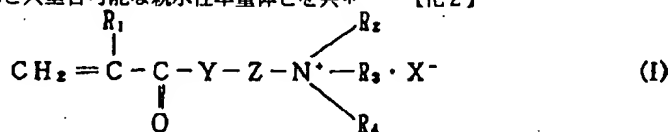
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は前記の課題を解決するために種々研究の結果、特定の炭素数を持つ炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体と、親水性単量体とを水溶液中で共重

10 させて得られる水溶性共重合体を有効成分として用いる紙力増強剤が、パルプに対する吸着性を高め、優れた紙力向上効果を得ることが出来ることを見出し本発明に到ったものである。即ち本発明は、炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A) 0.01～15モル%、及び共重合可能な親水性単量体(B) 85～99.99モル%を構成単量体成分とする水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする紙力増強剤に係るものである。

【0005】炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官

20 能基とを有する炭化水素基含有カチオン性化合物は、カチオン界面活性剤は特開昭63-196796号公報に於て製紙用サイズ剤組成物に使用することが提案されており、アルキルケテンダイマーを安定に乳化分散させ、紙の滑りを低減するという目的で使用されている。本発明では、上記の炭化水素基含有カチオン性単量体の長鎖アルキル基に着目して、これと共重合可能な親水性単量体とを共\*



【0009】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表わし、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は炭素数1～3の低級アルキル基を表わし、R<sub>4</sub>は炭素数4～28の炭化水素基を表わし、Yは酸素

50

\* 重合させ、得られる水溶性共重合体の分子量及び単量体組成を最適化することによって、紙及び板紙の抄紙に於て古紙の配合比率の多いものでも、紙力増強効果が低下することなく、板紙などの耐折強度が優れ、さらには白水循環系に於ても吸着性が低下しない紙力増強剤を見出したのである。

【0006】上記の如く、本発明の紙力増強剤の有効成分は炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A)が共重合された水溶性共重合体であって、共重合可能な親水性モノマー(B)とを共重合して得られるが、この水溶性共重合体中の各単量体の成分の比率も重要であり、炭化水素基含有カチオン性単量体(A)は0.01～15モル%、好ましくは1～10モル%、親水性単量体(B)は85～99.99モル%、好ましくは90～99モル%である。カチオン性単量体(A)が0.01モル%未満では本発明の効果が得られず、又15モル%を超えると多量の疎水基が水素結合を阻害し、紙力性能の低下を招く恐れがある。

【0007】本発明に係わる炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A)としては、下記的一般式(I)、(II)及び(III)で表わされる炭素数4～28の炭化水素基を持つ四級アンモニウム塩でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド又はメタクリルアミド、好ましくはメタクリル酸系の重合性の良いカチオン性化合物が例示される。

【0008】

【化2】

原子又は-NH-を表わし、Z及びZ'は炭素数2～4のヒドロキシアリレン基を表わし、Xはハロゲン原子又はメチルサルフェートやエチルサルフェート等の酸残基

を表わす。)一般式(I)、(II)及び(III)で表わされる化合物の例としては、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル-N,N-ジメチルアルキル(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)アンモニウム塩、2'-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチル-2-ヒドロキシ-3-アルキル(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)プロピルアンモニウム塩、2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロイルオキシプロピル-N,N-ジメチル-3-アルキル(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)オキシプロピルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0010】本発明に係わる親水性単量体(B)としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、及びメトキシポリエチレングリコールメタクリレート等を挙げることができる。本発明に於ては、カチオン量の調節のために親水性単量体(B)の一部を共重合可能なカチオン性単量体(C)と置き換えてもよく、その量としては0~20モル%であることが好ましい。かかるカチオン性単量体としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、若しくはジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の第三級アミノ基を有するビニルモノマーの塩酸、硫酸若しくは酢酸等の無機乃至は有機酸の塩類、或は第三級アミノ基含有ビニルモノマーとメチルクロライド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸若しくはエピクロルヒドリン等の四級化剤との反応によって得られる第四級アンモニウム塩を含有するモノマー等が例示される。

【0011】本発明の紙力増強剤の作用機構についてはまだ明らかではないが、以下のように推定される。即ち、紙力増強剤はパルプスラリー中では高分子電解質として界面導電的な挙動に支配され、その分散性やパルプへの吸着性はpH、種々の塩の影響を受ける。また、その分子量はパルプに対して凝集効果を及ぼし微細繊維の歩留りや濾水性に影響する。ポリマーの吸着後の挙動は、パルプ表面に於けるコンフォメーション(構造)変化、ポリマーの細孔への浸透、ポリマーの固体間転移を考慮しなければならない。

【0012】本発明の紙力増強剤は、長鎖の疎水的且つ嵩高いアルキル基を含むため、パルプの疎水部分への定着性向上に寄与していると考えられる。また、一部の四級窒素に嵩高い長鎖アルキル基が付いているため、高塩濃度の白水循環系に於て静電引力が低下しても、紙力増強剤が糸まり状になり難く、パルプに対する吸着性が低下しないと考えられる。また、N-アルキル置換されると紙力増強剤の軟化点が下がり、可塑性を持つようになる。その結果、吸着したパルプにもその特性が付与され、紙力性能、特に耐折強度が向上すると考えられる。

【0013】本発明に係わる水溶性共重合体は前記単量体(A)及び(B)の混合物を、ラジカル重合開始剤の存在下で共重合せしめることによって得ることができる。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、水等及びこれらの混合溶媒が使用できる。ラジカル重合開始剤としては用いた溶媒に可溶なものを選択すれば良い。例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩等を使用できる。重合温度はラジカル重合開始剤の分解温度により設定される。

【0014】本発明に使用される水溶性共重合体は、15重量%濃度の水溶液が25℃に於て、100~100,000センチポイズのブルックフィールド粘度を有するものがよく、特に1,000~20,000センチポイズであるものが好ましい。100センチポイズ未満では分子量が低く、紙力増強効果が劣り、一方100,000センチポイズを超える高粘度の場合は、パルプとの凝集効果が強く、紙の地合を乱すため紙力が低下してしまう。

【0015】本発明の紙力増強剤はパルプの水性分散液中に添加して使用されるものである。添加量はパルプ絶乾重量に対して0.05~5%が好ましい。製造工程中で添加する場所は抄紙工程内で、パルプが水に均一に分散していればいずれの場所でも良い。また、填料、サイズ剤、歩留り向上剤、濾水性向上剤、その他の紙力増強剤と併用することは何ら差し支えない。

#### 【0016】

【実施例】以下に本発明を製造例及び実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの製造例及び実施例に制限されるものではない。尚、製造例及び実施例中の部は特記しない限り重量基準である。

#### 〔水溶性共重合体の合成〕

##### 製造例1

攪拌器、温度計、還流冷却器、及び窒素ガス導入管を備えた四ツ口フラスコに60%イソプロピルアルコール水溶液100部を仕込み、系内の窒素置換を行った。その後、ゆっくり加熱し還流させた。そこへアクリルアミド21.4部、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルステアリルアンモニウムクロリド8.0部、3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド5.2部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部を含む60%イソプロピルアルコール水溶液112部を2時間かけて滴下した。滴下後3時間反応液を加熱還流した後、水100部を加え希釈し、イソプロピルアルコールを留去し、濃度を調節し固形分15%の共重合体水溶液を得た。得られた共重合体水溶液の25℃に於けるブルックフィールド粘度は9,800センチポイズで、且つpHが5.5であった。

#### 【0017】製造例2~5及び比較製造例1~4

全仕込み単量体量を0.7モルとして仕込み、単量体組成を表1に示すように変化させ、製造例1と同様の方法で

各種重合体を得た。製造例1～5及び比較製造例1～3での炭化水素基含有単量体、非イオン性単量体、カチオン性単量体、比較製造例4での芳香族含有単量体、非イオン性単量体、アニオン性単量体、及び測定した粘度を\*

\*表1に示す。

【0018】

【表1】

	炭化水素基含有単量体	非イオン性単量体	カチオン性単量体	粘度(cps)
製造例1	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルアミンモニウムクロライド(5)	アクリルアミド(95)	—	9,800
製造例2	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルアミンモニウムクロライド(10)	アクリルアミド(85)	3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドジエチル硫酸化物(5)	9,600
製造例3	2'-メタクリロイルオキシエチル-(N,N-ジメチル)-2-ヒドロキシ-3-ステアリルプロピルアンモニウムクロライド(15)	メタクリルアミド(85)	—	10,500
製造例4	2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロイルオキシプロピル-(N,N-ジメチル)-3-ドデシルオキシプロピルアンモニウムクロライド(10)	N-ビニル-2-ピロリドン(80)	3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩酸化物(10)	9,900
製造例5	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルアミンモニウムクロライド(15)	アクリルアミド(65)	3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドジエチル硫酸化物(20)	10,300
比較製造例1	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルアミンモニウムクロライド(20)	アクリルアミド(60)	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルアミンモニウムエトサルフェート(20)	9,500
比較製造例2	—	アクリルアミド(90)	3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドジエチル硫酸化物(10)	11,000
比較製造例3	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルアミンモニウムクロライド(30)	アクリルアミド(70)	—	9,400
	芳香族含有単量体	非イオン性単量体	アニオン性単量体	粘度(cps)
比較製造例4	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(5)	アクリルアミド(90)	アクリル酸(5)	9,100

【0019】(注)(1) 括弧内の数字は各単量体の仕込みモル%を表す。

(2) 粘度は各共重合体の15重量%水溶液の25℃におけるブルックフィールド粘度を示し、粘度の単位CPSはセンチポイズである。

\*〔紙力増強効果の比較〕

実施例1～5及び比較例1～4

製造例1の水溶性共重合体を添加して、紙を抄造し紙力の評価試験を行った。手順はカナディアン・スタンダード・フリーネス(CSF)を400mlに叩解したパルプ(NUKP)と段ボール古紙パルプの混合物(NUKPと古紙パルプとの※

試験条件

パルプ : NUKP(CSF400ml)/段ボール古紙(CSF300ml)=5/5、3/7(重量比)

坪量 : 70g/m<sup>2</sup>

※混合重量比5/5、3/7を1.0%濃度スラリーに調製し、1分間攪拌した後、製造例1のポリマーを対パルプで0.5%添加した。更に5分間攪拌した。このスラリーをTAPPI角型シートマシンで抄紙し、プレスの後、大型回転ドライヤーで乾燥した。紙力試験はJISの規格に従い、引張強度、破裂強度、引裂強度及び耐折強度を測定した。同様にして製造例2～5及び比較製造例1～4の重合体を添加して、紙を抄造し紙力試験を行った。試験条件は下記の通りである。紙力試験結果を表2に示す。

【0020】

用水 : 20℃、水道水

乾燥 : 105℃×40秒

プレス : 3.5Kg×2分

紙力測定 : 室温20℃、湿度65%の恒温室で測定を行った。

引張強度 (テンシロン型引張試験機、JIS P 8113)

破裂強度 (ミューレン型破裂強度試験機、JIS P 8112)

耐折強度 (MIT型耐折強度試験機、JIS P 8115)

引裂強度 (エレメンドルフ型引き裂き試験機、JIS P 8116)

【0021】

\* \* 【表2】

	裂断長 (km)		比破裂強度 (-)		比引裂強度 (-)		耐折強度 (回)	
	5/5	3/7	5/5	3/7	5/5	3/7	5/5	3/7
NUKP/古紙	5/5	3/7	5/5	3/7	5/5	3/7	5/5	3/7
実施例1	5.16	4.22	3.91	2.88	90	85	167	142
実施例2	5.05	4.03	3.85	2.76	92	88	170	155
実施例3	5.00	4.05	3.78	2.62	98	85	171	160
実施例4	4.94	4.01	3.71	2.61	104	90	166	149
実施例5	4.82	4.11	3.89	2.75	109	87	164	162
比較例1	4.60	3.32	3.54	2.43	84	71	130	118
比較例2	4.50	3.40	3.40	2.21	89	67	126	98
比較例3	4.56	3.45	3.58	2.46	87	69	132	105
比較例4	4.80	4.01	3.55	2.51	89	78	140	121

【0022】【ポリマー吸着量の比較】

実施例6～10及び比較例5～8

実際の白水を想定して、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  イオンを含む高塩濃度中でのポリマーのパルプに対する吸着性を検討した。パルプ (上記のNUKP) をドイツ硬度、0、20、50度dHの硬水に分散させて、濃度を0.4%とし、製造例1～5及び比較製造例1～3のポリマーを対パルプ0.5%

添加した。5分間攪拌した後、ガラスフィルター(100～150  $\mu\text{m}$ ) で濾別後、パルプ中のポリマー量をケルダール分析法により窒素量で求めた。その結果を表3に示す。

【0023】

【表3】

硬度 (° dH)	0	20	50
実施例6	97.2	95.4	92.2
実施例7	96.3	95.9	93.6
実施例8	94.2	95.3	91.3
実施例9	94.1	93.8	90.4
実施例10	93.5	93.2	93.4
比較例5	94.2	90.1	78.5
比較例6	96.7	92.6	65.4
比較例7	95.7	91.3	64.2
比較例8	96.6	95.1	84.3

【0024】(注) 表中の硬度以外の数字は、パルプに対するポリマーの吸着率(%)を示す。

【0025】

【発明の効果】本発明の紙力増強剤を用いることによ

り、パルプに対する吸着性を高めることができ、又優れた紙力向上効果が得られ、更に板紙などの耐折強度を高めることが可能となる。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-071099

(43)Date of publication of application : 23.03.1993

(51)Int.Cl.

D21H 17/37

(21)Application number : 03-227011

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 06.09.1991

(72)Inventor : NAGOSHI EIJI

MORIWAKI HISAKAZU

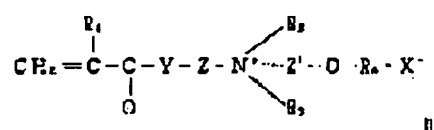
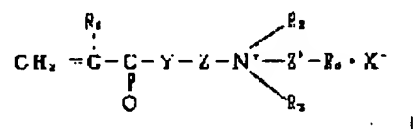
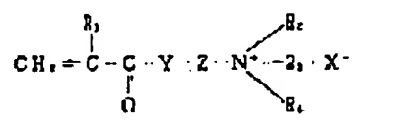
KONDO JUNJI

## (54) PAPER STRENGTHENING AGENT

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a paper strengthening agent having excellent effect for improving the strength and folding strength of paper by using water-soluble copolymer of a cationic monomer containing a hydrocarbon group having a specific carbon number and a polymerizable functional group and a copolymerizable hydrophilic monomer.

CONSTITUTION: The objective paper strengthening agent having a Brookfield viscosity of 100-100,000 cps is produced by dissolving a water-soluble copolymer containing (A) 0.01-15mol% of a cationic monomer having 4-28C hydrocarbon group and a polymerizable functional group and expressed by formula I (R1 is H or methyl; R2 and R3 are 1-3C lower alkyl; R4 is 4-28C hydrocarbon group; Y is O or NH; Z is 2-4C hydroxyalkylene; X is halogen or acid residue), formula II (Z' is same as Z) and formula III (e.g. 2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl dimethyl stearyl ammonium chloride) and (B) 85-99.99mol% of a copolymerizable hydrophilic monomer (e.g. acrylamide) as constituent monomers in water at a concentration of 15wt.%.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of



rejection]

[Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2983713

[Date of registration] 24.09.1999

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

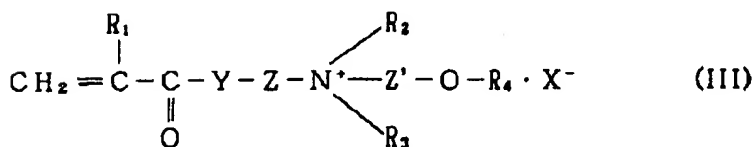
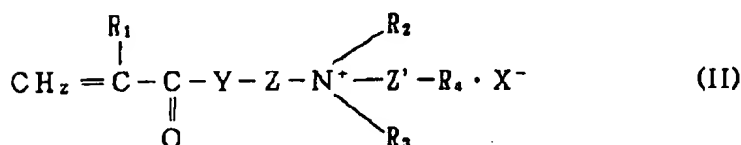
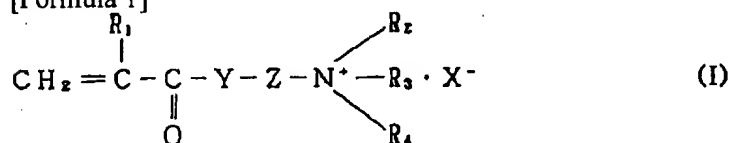
## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] Hydrocarbon-group content cation monomer which has the hydrocarbon group of carbon numbers 4-28, and the functional group in which a polymerization is possible (A) 0.01-15-mol % and copolymerizable hydrophilic-property monomer (B) 85-99.99 Paper reinforcing agent characterized by making into an active principle the water-soluble copolymer which uses mol % as a configuration monomer component.

[Claim 2] Hydrocarbon-group content cationic monomer which has the hydrocarbon group of carbon numbers 4-28, and the functional group in which a polymerization is possible (A) The following general formula (I) (II) It reaches (III). Paper reinforcing agent according to claim 1 which is the compound chosen from the compound group expressed.

## [Formula 1]



(R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, R2 and R3 express the low-grade alkyl group of carbon numbers 1-3, R4 expresses the hydrocarbon group of carbon numbers 4-28, Y expresses an oxygen atom or -NH-, Z and Z' expresses the hydroxy alkylene group of carbon numbers 2-4, and X expresses a halogen atom or acid residue.)

[Claim 3] Hydrophilic monomer (B) Acrylamide, methacrylamide, and N-vinyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacrylamide and diacetone acrylamide, 2-hydroxyethyl methacrylate, Paper reinforcing agent according to claim 1 which are one sort or two sorts or more of nonionic monomers chosen from the group which consists of 2-hydroxyethyl acrylate, polyethylene glycol monomethacrylate, and methoxy polyethylene-glycol methacrylate.

[Claim 4] Hydrophilic monomer (B) Paper reinforcing agent of claim 1-3 less than [ 20 mol % / whose ] is a copolymerizable cationic monomer inside given in any 1 term.

[Claim 5] For a water-soluble copolymer, the water solution of 15-% of the weight concentration is 100-100,000 in 25 degrees C. Paper reinforcing agent of claim 1-4 which is what has the Brookfield viscosity of a centipoise given in any 1 term.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a new paper reinforcing agent. Furthermore, in detail, by using a water-soluble specific polymer, adsorbent [ over pulp ] is raised and it is related with the useful paper reinforcing agent which has the outstanding improvement effectiveness in paper durability, and has the improvement effectiveness of chip box-proof reinforcement, such as the paper board, further.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the lack of forest resources poses a terrestrial problem, and the inclination which recycle of used paper increases is increasing. However, since fiber is mourning over recycled pulp, it causes lowering of paper durability. Therefore, in order to prevent lowering of a paper product on the strength, various paper reinforcing agents are used. Especially, the polymer of a polyacrylamide system is widely used as a thing to which desiccation paper durability is made to increase. However, there are problems, such as lowering of the effectiveness of a paper reinforcing agent and dirt generating within the paper-making process by addition rise, with the increment in the rate of a compounding ratio of used paper. On the other hand, closed \*\* which circulates through and uses Hokusui for economization of energy and clarification of industrial liquid waste is progressing. Consequently, all over Hokusui, various ion, a pulp microfilament, and various loading materials are contained, and they have been severe conditions at adsorption for the pulp fiber of a paper reinforcing agent. Planning the fixation disposition top to a pulp non-dense water space is proposed by introducing hydrophobic groups, such as benzyl, also on these severe conditions in recent years (JP,63-92800,A etc.). However, the paper durability engine performance has many inadequate points.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Without a paper durability enhancing effect falling [ what has many rates of a compounding ratio of used paper ] in paper making of paper and the paper board, the solution technical problem of this invention is excellent in chip box-proof reinforcement, such as the paper board, and is to offer the paper reinforcing agent with which adsorbent does not fall in the Hokusui circulatory system further.

[0004]

[Means for Solving the Problem] It results in header this invention that the improvement effectiveness in paper durability of the paper reinforcing agent using the water-soluble copolymer which is made carrying out copolymerization of the hydrocarbon-group content cationic monomer which has a hydrocarbon group and the functional group in which a polymerization is possible with a specific carbon number, and the hydrophilic monomer in a water solution, and is obtained as an active principle having raised adsorbent [ over pulp ], and having excelled can be variously acquired as a result of research in order that this invention may solve the aforementioned technical problem. That is, this invention is a hydrocarbon-group content cation monomer (A) which has the hydrocarbon group of carbon numbers 4-28, and the functional group in which a polymerization is possible. 0.01-15-mol % and copolymerizable hydrophilic-property monomer (B) 85-99.99 The paper reinforcing agent characterized by making into an active principle the water-soluble copolymer which uses mol % as a configuration monomer component is started.

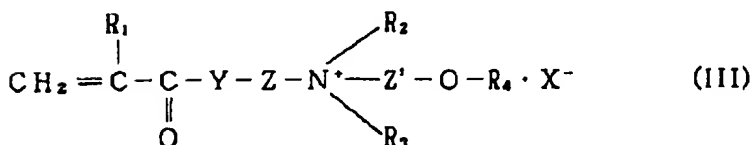
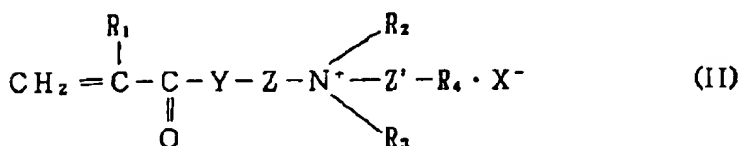
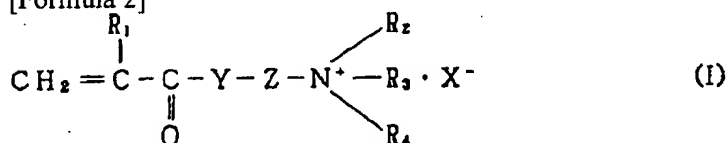
[0005] Using a cationic surface active agent for the sizing compound constituent for paper making in JP,63-196796,A is proposed, the hydrocarbon-group content cationic compound which has the hydrocarbon group of carbon numbers 4-28 and the functional group in which a polymerization is possible makes stability carry out emulsification distribution of the alkyl ketene dimer, and it is used for the purpose of reducing slipping of paper. By carrying out copolymerization of this and the copolymerizable hydrophilic monomer, and optimizing the molecular weight of a water-soluble copolymer and the monomer presentation which are acquired in this invention, paying attention to the long-chain alkyl group of the above-mentioned hydrocarbon-group content cationic monomer Without a paper durability enhancing effect falling [ what has many rates of a compounding ratio of used paper ] in paper making of paper and the paper board, chip box-proof reinforcement, such as the paper board, was excellent, and the paper reinforcing agent with which adsorbent does not fall in the Hokusui circulatory system further was found out.

[0006] Like the above, the active principle of the paper reinforcing agent of this invention is a hydrocarbon-group content cationic monomer (A) which has the hydrocarbon group of carbon numbers 4-28, and the functional group in which a polymerization is possible. It is the water-soluble copolymer by which copolymerization was carried out, and is a copolymerizable hydrophilic monomer (B). Copolymerize, and although obtained the ratio of the component of each monomer in this water-soluble copolymer -- important -- hydrocarbon-group content cationic monomer (A) 0.01-15-mol % -- desirable -- 1-10-mol % and hydrophilic-property monomer (B) 85-99.99 mol% -- it is 90-99-mol % preferably. Cationic monomer (A) Less than [ 0.01 mol % ], the effectiveness of this invention is not acquired, and if 15-mol % is exceeded, a lot of hydrophobic groups will check hydrogen bond, and there is a possibility of causing paper durability performance degradation.

[0007] hydrocarbon-group content cationic monomer (A) which has the hydrocarbon group of the carbon numbers 4-28 concerning this invention, and the functional group in which a polymerization is possible \*\*\*\*\* -- the following general formula (I) An acrylic acid, a methacrylic acid, acrylamide or methacrylamide, and the desirable good cationic compound of polymerization nature of a methacrylic-acid system are illustrated by quarternary ammonium salt with (II) and (III) the hydrocarbon group of carbon numbers 4-28 expressed.

[0008]

[Formula 2]



[0009] (R1 expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R2 and R3 express the low-grade alkyl group of carbon numbers 1-3.) R4 expresses the hydrocarbon group of carbon

numbers 4-28, Y expresses an oxygen atom or -NH-, Z and Z' expresses the hydroxy alkylene group of carbon numbers 2-4, and X expresses acid residue, such as a halogen atom or methyl sulfate, and ethyl sulfate. General formula (I) (II) It reaches (III). As an example of a compound expressed 2-hydroxy-3-methacryloyl oxypropyl - N, N, and N-dimethyl alkyl (C4-C28) ammonium salt, 2'-methacryloyloxy-ethyl-N, N-dimethyl-2-hydroxy-3-alkyl (C4-C28) propyl ammonium salt, 2'-hydroxy-3'-methacryloyl oxypropyl-N and N-dimethyl-3-alkyl (C4-C28) oxy-propyl ammonium salt etc. can be mentioned.

[0010] Hydrophilic monomer concerning this invention (B) If it carries out, they are acrylamide, methacrylamide, and an N-vinyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacrylamide and diacetone acrylamide, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, polyethylene glycol monomethacrylate, methoxy polyethylene-glycol methacrylate, etc. can be mentioned. It is a hydrophilic monomer (B) because of accommodation [ in / this invention ] of the amount of cations. It is a copolymerizable cationic monomer (C) about a part. As the amount, it is desirable exchangeably that it is [ 0-20 mol ] %. As this cationic monomer, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Diethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, Or the hydrochloric acid of the vinyl monomer which has the third class amino groups, such as diethylamino propyl (meta) acrylamide, Inorganic [ , such as a sulfuric acid or an acetic acid, ], the salts of an organic acid, or the third class amino-group content vinyl monomer and methyl chloride, The monomer containing the quarternary ammonium salt obtained by the reaction with the fourth class-ized agents, such as benzyl chloride, a dimethyl sulfate, a diethyl sulfate, or epichlorohydrin, etc. is illustrated.

[0011] Although it still is not clear about the mechanism of action of the paper reinforcing agent of this invention, it is presumed as follows. That is, a paper reinforcing agent is governed by the interface electric conduction-behavior as a polyelectrolyte in a pulp slurry, and the dispersibility and adsorbent [ to pulp ] are influenced of pH and various salts. Moreover, the molecular weight does the condensation effectiveness to pulp, and influences the yield of a microfilament, and filterability. The behavior after adsorption of a polymer must take into consideration the conformation (structure) change in a pulp front face, osmosis in the pore of a polymer, and the transition between solid-states of a polymer.

[0012] canal-[ the paper reinforcing agent of this invention / long-chain ] and \*\* -- since a high alkyl group is included, it is thought that it has contributed on the fixation disposition for the non-dense water space of pulp. moreover, some the fourth class nitrogen -- \*\* -- since the high long-chain alkyl group is attached, even if electrostatic attraction declines in the Hokusui circulatory system of high salt concentration, a paper reinforcing agent cannot become yarn ball-like easily, and it is thought that adsorbent [ over pulp ] does not fall. Moreover, N - When alkylation is carried out, the softening temperature of a paper reinforcing agent falls and it comes to have plasticity. Consequently, the property is also given to the pulp to which it stuck, and it is thought that the paper durability engine performance, especially chip box-proof reinforcement improve.

[0013] The water-soluble copolymer concerning this invention is said monomer (A). And (B) Mixture can be obtained by making it copolymerize under existence of a radical polymerization initiator. As a solvent, these mixed solvents, such as a methanol, ethanol, isopropanol, a butanol, a methyl ethyl ketone, toluene, and water, can be used. What is necessary is just to choose a meltable thing as the solvent used as a radical polymerization initiator. For example, 2, 2'-azobisisobutyronitril, 2, 2'-azobis -(2,4-dimethylvaleronitrile) 2, a 2'-azobis (2-amidinopropane) hydrochloride, etc. can be used. Polymerization temperature is set up with the decomposition temperature of a radical polymerization initiator.

[0014] the water-soluble copolymer used for this invention -- the water solution of 15-% of the weight concentration -- in 25 degrees C -- 100-100,000 what has the Brookfield viscosity of a centipoise -- good -- especially -- What is 1,000 to 20,000 centipoise is desirable. In less than 100 centipoises, molecular weight is low, a paper durability enhancing effect is inferior, and it is one side. In the case of the hyperviscosity exceeding 100,000 centipoise, the condensation effectiveness with pulp is strong, and in order to disturb the formation of paper, paper durability will decline.

[0015] The paper reinforcing agent of this invention is added and used into the aqueous dispersion liquid of pulp. 0.05 - 5% of an addition is desirable to pulp oven dry weight. As long as pulp is distributing in water within a paper-making process at homogeneity, which location is sufficient as

the location added in a production process. Moreover, using together with a loading material, a sizing compound, a yield improver, a filtration improvement agent, and other paper reinforcing agents does not interfere at all.

[0016]

[Example] Although the example of manufacture and an example explain this invention below at a detail, this invention is not restricted to these examples of manufacture and examples. In addition, the section in the example of manufacture and an example is weight criteria unless it mentions specially.

[Composition of a water-soluble copolymer]

It is 60% isopropyl alcohol water solution to example of manufacture 1 stirrer, a thermometer, a reflux condenser, and the 4 TSU openings flask equipped with nitrogen gas installation tubing. The 100 sections were taught and the nitrogen purge in a system was performed. Then, it heated slowly and was made to flow back. They are the acrylamide 21.4 section and 2-hydroxy-3-methacryloyl oxypopyl dimethyl stearyl ammonium chloride there. The 8.0 sections and 3-dimethylaminopropyl acrylamide 5.2 sections and 2, and 2'-azobis isobutyl nitril 60% isopropyl alcohol water solution containing the 0.4 sections The 112 sections were dropped over 2 hours. Water after carrying out the heating reflux of the reaction mixture for after [ dropping ] 3 hours The 100 sections were added and diluted, isopropyl alcohol was distilled off, concentration was adjusted, and the copolymer water solution of 15% of solid content was obtained. Brookfield viscosity in 25 degrees C of the obtained copolymer water solution It is 9,800 centipoise and pH It was 5.5.

[0017] The examples 2-5 of manufacture and the example 1 of comparison manufacture - all the 4 amounts of preparation monomers It taught as 0.7 mols, the monomer presentation was changed as shown in a table 1, and various polymers were obtained by the same approach as the example 1 of manufacture. The hydrocarbon-group content monomer in the examples 1-5 of manufacture and the examples 1-3 of comparison manufacture, a nonionic monomer, a cationic monomer, the aromatic series content monomer in the example 4 of comparison manufacture, a nonionic monomer, an anionic monomer, and the measured viscosity are shown in a table 1.

[0018]

[A table 1]

	炭化水素基含有単量体	非イオン性単量体	カチオン性単量体	粘度 (cps)
製造例 1	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシカピルジメチルステアリンアンモニウムクロライド(5)	アクリルアミド(95)	—	9,800
製造例 2	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリンアンモニウムクロライド(10)	アクリルアミド(85)	3-ジメチルアミノカピルメタクリルアミドジエチル硫酸化物(5)	9,600
製造例 3	2'-メタクリロイルオキシエチル-(N,N-ジメチル)-2-ヒドロキシ-3-ステアリンカピルアンモニウムクロライド(15)	メタクリルアミド(85)	—	10,500
製造例 4	2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロイルオキシカピル-(N,N-ジメチル)-3-ドデシルオキシカピルアンモニウムクロライド(10)	N-ビニル-2-ピロリドン(80)	3-ジエチルアミノカピルアクリルアミド塩酸化物(10)	9,900
製造例 5	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリンアンモニウムクロライド(15)	アクリルアミド(65)	3-ジメチルアミノカピルメタクリルアミドジエチル硫酸化物(20)	10,300
比較製造例 1	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリンアンモニウムクロライド(20)	アクリルアミド(60)	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート(20)	9,500
比較製造例 2	—	アクリルアミド(90)	3-ジメチルアミノカピルアクリルアミドジエチル硫酸化物(10)	11,000
比較製造例 3	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリンアンモニウムクロライド(30)	アクリルアミド(70)	—	9,400
	芳香族含有単量体	非イオン性単量体	アニオン性単量体	粘度 (cps)
比較製造例 4	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(5)	アクリルアミド(90)	アクリル酸(5)	9,100

[0019] (Note) (1) The figure in a parenthesis expresses preparation mol % of each monomer.

(2) Viscosity shows the Brookfield viscosity in 25 degrees C of a 15-% of the weight water solution of each copolymer, and is the unit CPS of viscosity. It is a centipoise.

[A comparison of a paper durability enhancing effect]

The water-soluble copolymer of examples 1-5 and the example 1 of a comparison - the example 1 of 4 manufactures was added, paper was milled, and the assessment trial of paper durability was performed. A procedure is Canadian standard freeness (CSF). Mixture of the pulp (NUKP) which carried out beating to 400ml, and corrugated fiberboard recycled pulp (mixed weight ratio of NUKP and recycled pulp 5/5, 3/7) It is from pair pulp about the polymer of the example 1 of the manufacture after preparing to a concentration slurry 1.0% and stirring for 1 minute. It added 0.5%. It stirred for 5 more minutes. This slurry Paper making was carried out with the TAPPI square shape sheet machine, and it dried with the large-sized revolution dryer after the press. Paper durability trial According to the specification of JIS, tensile strength, bursting strength, tearing strength, and chip box-proof reinforcement were measured. The polymer of the examples 2-5 of manufacture and the examples 1-4 of comparison manufacture was added similarly, paper was milled, and the paper durability trial was performed. The test condition is as follows. A paper durability test result is shown in a table 2.

[0020]

test condition pulp -- service water [ ] --; 20 degree-C and tap water desiccation ; 105 \*\*x 40-second



press ; [ ] -- 3.5kg was measured in the thermostatic chamber of the x 2-minute paper durability measurement; room temperature of 20 degrees C, and 65% of humidity. ; NUKP (CSF400ml) / corrugated fiberboard used paper (CSF300ml) =5/5, and 3/7 (weight ratio) Basis weight ; 70 g/m2 Tensile strength (a tensilon type tension tester and JIS P 8113) Bursting strength (a Muellen bursting strength tester and JIS P 8112) Chip box-proof reinforcement (the MIT mold folding endurance tester and JIS P 8115) Tearing strength (an EREMENDORUFU mold tear testing machine and JIS P 8116) [0021]

[A table 2]

	裂断長 (kn)		比破裂強度 (-)		比引裂強度 (-)		耐折強度 (回)	
	5/5	3/7	5/5	3/7	5/5	3/7	5/5	3/7
NUKP / 古紙								
実施例 1	5.16	4.22	3.91	2.88	90	85	167	142
実施例 2	5.05	4.03	3.85	2.76	92	88	170	155
実施例 3	5.00	4.05	3.78	2.62	98	85	171	160
実施例 4	4.94	4.01	3.71	2.61	104	90	166	149
実施例 5	4.82	4.11	3.89	2.75	109	87	164	162
比較例 1	4.60	3.32	3.54	2.43	84	71	130	118
比較例 2	4.50	3.40	3.40	2.21	89	67	126	98
比較例 3	4.56	3.45	3.58	2.46	87	69	132	105
比較例 4	4.80	4.01	3.55	2.51	89	78	140	121

[0022] [A comparison of the polymer amount of adsorption]

examples 6-10 and the examples 5-8 of a comparison -- it examined adsorbent [ over the pulp of the polymer in the inside of the high salt concentration containing calcium<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, and Mg<sup>2+</sup> ion ] supposing actual Hokusui. Hard water of German hardness, 0 and 20, and 50 degree dH is made to distribute pulp (above NUKP), and it is concentration. It considers as 0.4% and is pair pulp about the polymer of the examples 1-5 of manufacture, and the examples 1-3 of comparison manufacture. It added 0.5%. After stirring for 5 minutes, the amount of polymers after [ according to \*\* ] and in pulp was calculated with nitrogen volume by the KERUDARU analysis method with the glass filter (100 - 150 mum). The result is shown in a table 3.

[0023]

[A table 3]

硬度 (° dH)	0	20	50
实施例 6	97.2	95.4	92.2
实施例 7	96.3	95.9	93.6
实施例 8	94.2	95.3	91.3
实施例 9	94.1	93.8	90.4
实施例10	93.5	93.2	93.4
比较例 5	94.2	90.1	78.5
比较例 6	96.7	92.6	65.4
比较例 7	95.7	91.3	64.2
比较例 8	96.6	95.1	84.3

[0024] (Note) Figures other than the degree of hardness in a table show the surface coverage (%) of the polymer to pulp.

[0025]

[Effect of the Invention] By using the paper reinforcing agent of this invention, the improvement effectiveness in paper durability of could raise adsorbent [ over pulp ] and having excelled is acquired, and it becomes possible to raise chip box-proof reinforcement, such as the paper board, further.

---

[Translation done.]